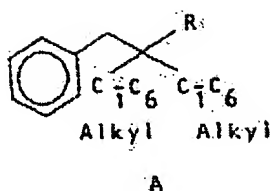


Abstract of **EP 0076493 (A2)**

1. The use of 1,1-Di(C₁-C₆-alkyl)-2-phenyl-ethane derivatives of formula A see diagramm : EP0076493,P8,F3 a : R = CHO b : R = CH₂OH c : R = CH₂OAc d : R = CN e : R = CH₂OCHO wherein R is a formyl-, hydroxymethyl-, formoxymethyl-, acetoxymethyl- or nitrilo group and the total number of carbon atoms in both alkyl substituents together is 8 at most, as aroma chemicals or flavoring ingredient of perfume compositions for cosmetic or technical flavorings.




- a: R = CHO
- b: R = CH₂OH
- c: R = CH₂Ac
- d: R = CN
- e: R = CH₂OCHO

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 82109101.4


 Int. Cl.³: **C 11 B 9/00**



 Anmeldetag: 01.10.82


//C07C47/228, C07C29/14,
 C07C33/20, C07C69/157,
 C07C121/66



 Priorität: 02.10.81 DE 3139358



 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 13.04.83 Patentblatt 83/15



 Benannte Vertragsstaaten:
 CH FR GB LI NL



 Anmelder: Dragoco Gerberding & Co. GmbH
 Dragocostrasse 1
 D-3450 Holzminden(DE)

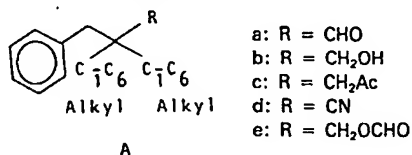

 Erfinder: Brunke, Ernst-Joachim, Dr.
 Holbeinstrasse 6
 D-3450 Holzminden(DE)


 Erfinder: Klein, Erich, Dr.
 Wiesenweg 50
 D-3450 Holzminden(DE)


 Vertreter: Deufel, Paul, Dr. et al,
 Patentanwälte Müller-Boré, Deufel Schön, Hertel, Otto
 & Lewald Siebertstrasse 4 Postfach 860720
 D-8000 München 86(DE)


 Verwendung von 1,1-Di(C1-C6-alkyl)-2-phenyl-ethan-Derivaten als Riechstoffe.


 Die Erfindung betrifft die Verwendung von 1,1-Di(C1-C6-alkyl)-2-phenyl-ethan-Derivaten der Formel A

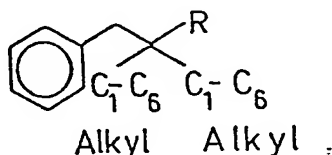


wobei R eine Formyl-, Hydroxymethyl-, Formoxymethyl-, Acetoxymethyl oder Nitrilgruppe bedeutet und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den beiden Alkylsubstituenten zusammen maximal 8 beträgt, als Riechstoffe oder Bestandteil von Parfüm-Kompositionen für kosmetische oder technische Parfümierungen sowie das Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel A in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Benzylchlorid mit einem α -verzweigten aliphatischen Aldehyd mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen mittels phase-transfer-Reaktion zum Aldehyd Aa, gegebenenfalls katalytische Reduktion unter Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren zum Alkohol Ab, gegebenenfalls Veresterung von Ab zu Ac mit Acetanhydrid oder gegebenenfalls Überführung des Aldehyds Aa mit Hydroxylamin zum entsprechenden Oxim und Dehydratisierung zum Nitril Ad oder gegebenenfalls Umsetzung des in Stufe 2 erhaltenen Alkohols Ab zum Aldehyd Ae.

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der 1,1-Dialkyl-2-phenyl-ethan-Derivate Aa-e, worin R eine Formyl-, Hydroxymethyl-, Acetoxymethyl-, Nitril- oder Formoxymethylgruppe bedeutet, als Riechstoff oder Bestandteil von Riechstoff-Mischungen für insbesondere kosmetische und technische Parfümierungen.

Die Erfindung wird zunächst anhand der α,α -Dimethyl-Derivate 1a-1d erläutert.



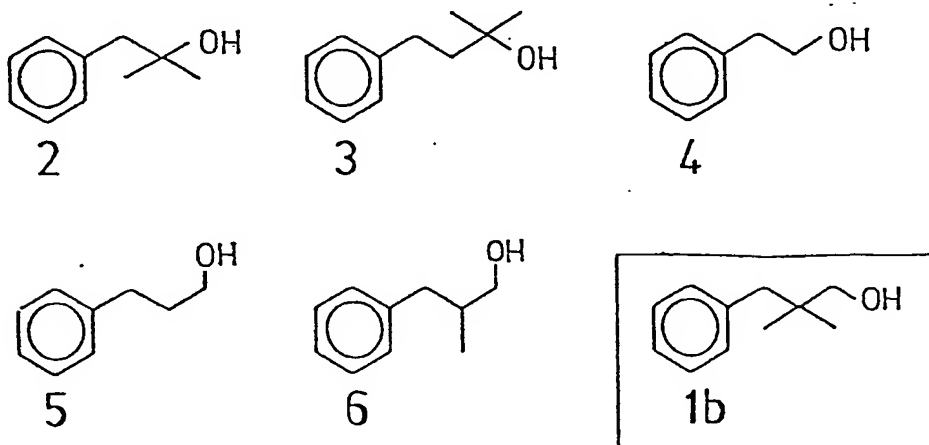
A

- a: R = CHO
- b: R = CH₂ OH
- c: R = CH₂ Ac
- d: R = CN
- e: R = CH₂ OCHO

Für die Parfümerie sind Riechstoffe mit blumiger Geruchscharakteristik von großem Interesse. Da die Destillate oder Extrakte aus Pflanzenteilen mit dem jeweils charakteristischen Duft entweder sehr kostspielig sind - wie z.B. bei Rosen-Öl oder Jasmin-Absolue- , oder aufgrund ihrer Instabilität nicht zu gewinnen sind - wie bei Flieder oder Maiglöckchen - , ist man seit Bestehen der Riechstoff-Industrie bestrebt, synthetische Ersatzprodukte darzustellen. Während es für die meisten der verschiedenen geruchsprägenden Substanzen aus den stabilen Pflanzen-Destillaten oder -Extrakten bereits chemi-

sche Partial- oder Totalsynthesen gibt, die auch oft technisch realisierbar sind, kann bei den instabilen Naturdüften wie Maiglöckchen oder Flieder nur auf technisch stabile, synthetische Ersatzprodukte zurückgegriffen werden, die zwar eine vom Naturstoff abweichende Struktur, aber einen ähnlichen Duft aufweisen sollten. Derartige vielfach verwendete synthetische Riechstoffe mit blumigem Charakter sind z.B. Dimethylbenzyl-carbinol (2) oder Phenylethyl-dimethyl-carbinol (3). Der Duft der Verbindung 2 wird beschrieben als warmkrautig - blumig, leicht animalisch mit einer Nebennote nach frisch geschnittenem Holz und Anklängen von Lilien- und Holunderblütenduft (S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Nr. 989). Die Verbindung 3 (Arctander, Nr. 1043) besitzt einen blumig grünen, schwach krautigen und öligen Duft, der an Lilie und Hyazinthe erinnert. Beide Verbindungen 2, 3 sind nur durch Grignard-Reaktionen zugänglich, die einen relativ hohen technischen Aufwand erfordern.

Die zu den tertiären Alkoholen 2 und 3 analogen sekundären Alkohole werden in der Parfümerie nicht verwendet, wohl aber die entsprechenden primären Alkohole 4 und 5. Allerdings besitzen diese Verbindungen erheblich von 2, 3 abweichende Geruchsnoten.



So wird der Duft des in großen Mengen verwendeten Phenylethylalkohols (4) als "mild und warm, Rosen- und Honig-artig" beschrieben (Arctander, Nr. 2513). Der Dihydrozimmtalkohol (5) riecht etwas zimtartig, bzw. "warm und mild, balsamisch-blumig, süß" (Arctander, Nr. 2589). Der durch Aldolkondensation von Benzaldehyd und Propionaldehyd sowie anschließende Hydrierung dargestellte α -Methyl-dihydro-zimmtalkohol (6) besitzt einen sehr schwachen, zimtartig-süßen, leicht holzigen Geruch und wird nicht als Riechstoff verwendet.

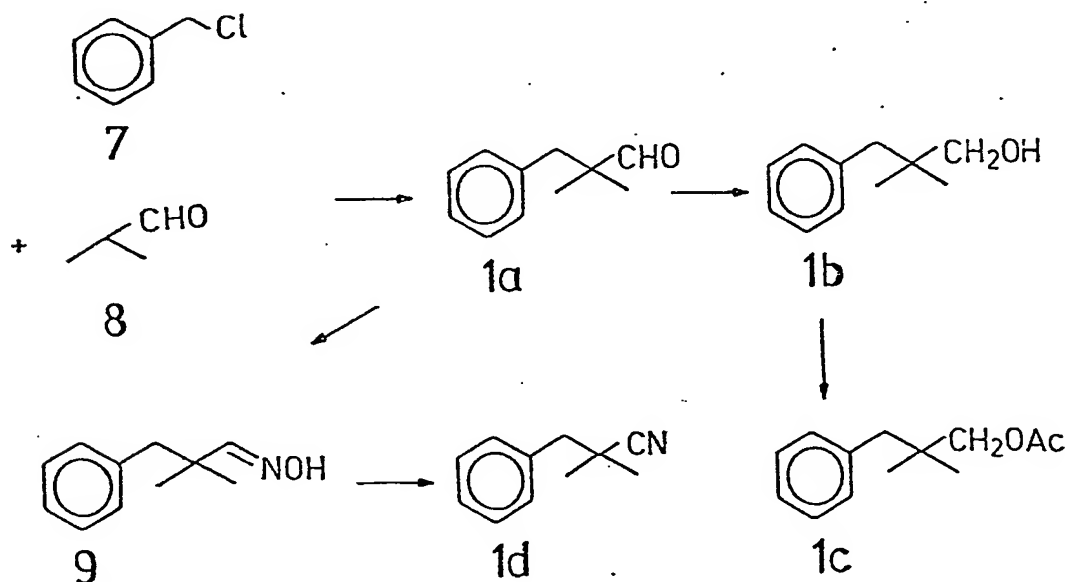
Es ist daher überraschend, daß der α,α -dimethyl-substituierte primäre Alkohol 1b einen stark ausstrahlenden und angenehm blumigen Duft in Richtung Maiglöckchen und Hyazinthe aufweist, der an bestimmte Geruchsaspekte der tertiären Carbinole erinnert, diese jedoch in Parfümkompositionen an natürlicher Ausstrahlung übertrifft. Die α,α -Dimethyl-Verbindung 1b ist in der chemischen Literatur beschrieben worden, ohne daß ihre besonderen olfaktorischen Eigenschaften erkannt oder erwähnt worden sind. [V. G. Purohit und R. Subramanian, Chem. and Ind. 1978, 731, P. Warrick und W. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc., 84, 4095 (1962), A. Haller und E. Bauer, Ann. Chim., 9, 15 (1918)]. Es wurde gefunden, daß sich die Verbindung 1b aufgrund ihrer Geruchseigenschaften sehr gut in Parfümöle blumigen Typs einarbeiten läßt und diesen mehr natürliche Ausstrahlung verleiht.

Der Aldehyd 1a besitzt einen starken aldehydisch-grünen Geruch der vor allem in geringen Dosierungen vorteilhaft in Parfümöle eingearbeitet werden kann. Die Darstellung des α,α -dimethyl-substituierten Aldehyds 1a wurde von H. K. Dietl und K. C. Brannock (Tetrahedron Letters 1973, 1273) beschrieben, ohne daß auf die Geruchseigenschaften der Verbindung eingegangen worden ist.

Durch übliche Veresterung wurden aus dem primären Alkohol 1b verschiedene Ester dargestellt, von denen das Acetat 1c und das

0076493

Formiat 1e besondere olfaktorische Effekte aufweisen. Die Geruchsnoten von 1c können als "holzig, süß-krautig, blumig" und die von 1e als "holzig, krautig, grün" beschrieben werden. Das Nitril 1d besitzt einen krautig-balsamischen Duft mit blumigen und fruchtigen Nebennoten. Die Verbindungen 1a-1d sind aus Grundchemikalien auf relativ einfachem Weg zugänglich und können daher in beliebiger Menge produziert werden.



Die Darstellung der Substanzen 1a-d erfolgte ausgehend von Benzylchlorid (7), das in einer "phase-transfer"-Reaktion mit Isobutyraldehyd (8) in an sich bekannter Weise zu dem Aldehyd 1a umgesetzt wurde. Diese Reaktion ist unter Verwendung von 50%ig. wässriger Natronlauge und katalytischen Mengen an Tetrabutylammonium-jodid beschrieben worden (H. K. Dietl und K. C. Brannock, Tetrahedron Letters 1973, 1273). Es wurde gefunden, daß anstelle des von Dietl und Brannock eingesetzten, kostspieligen Tetrabutylammonium-jodids auch das preiswerte Tricaprylmethyl-ammonium-chlorid (Aliquat 336) verwendet werden kann. Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei Siedetemperatur, in einem Zweiphasen-System, bestehend aus Toluol und 50%iger NaOH durchgeführt. Durch übliches Aufarbeiten und Destillation wurde der Aldehyd 1a in ca. 60 % Ausbeute erhalten. Die Reduktion des Aldehyds 1a zu dem primären Alkohol

1b erfolgte vorzugsweise durch katalytische Hydrierung unter Verwendung von Raney-Nickel oder Kupfer-chromit in unverdünntem Zustand oder unter Verwendung von polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Methanol. Weiterhin wurde die Reduktion unter Verwendung von Hydriden wie Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid unter Einhaltung üblicher Reaktionsbedingungen ausgeführt.

Die Veresterung erfolgte in an sich bekannter Weise durch Umsetzen des Alkohols 1b mit Säureanhydriden in Gegenwart säurebindender Substanzen wie beispielsweise Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat. Durch Umsetzung von 1b mit Acetanhydrid/ Natriumcarbonat wurde das Acetat 1c dargestellt.

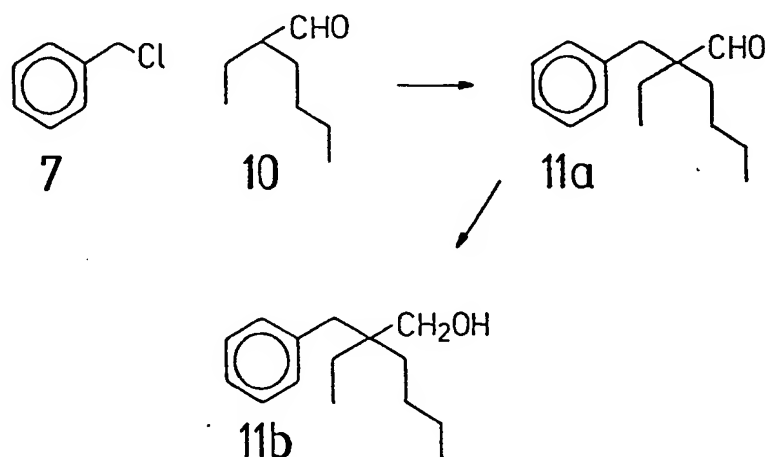
Das Nitril 1d wurde in an sich bekannter Weise durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 1a in einem basischem Medium unter Bildung des Oxims 9 und dessen nachfolgende Dehydratisierung durch Einwirkung von Acetanhydrid in der Siedehitze dargestellt.

Die für die Darstellung der Verbindungen 1a-1d beschriebenen Reaktionsschritte lassen sich auf homologe Verbindungen übertragen. So lassen sich α -alkyl-substituierte Aldehyde mit maximal 10 Kohlenstoff-Atomen wie z.B. 2-Methyl-butanal, 2-Methyl-pentanal, 2-Ethyl-butanal, 2-Ethyl-pentanal, 2-Ethyl-hexanal, 2-Propylpentanal vorteilhaft unter Verwendung von "phase-transfer"-Katalysatoren, vorzugsweise Tricapryl-ammoniumchlorid und Alkalihydroxiden, mit Benzylchlorid alkylieren. Die hierbei erhaltenen Aldehyde der allgemeinen Formel Aa besitzen frische und z.T. holzig-krautige Noten. Die in Analogie zu 1c dargestellten Acetate der allgemeinen Formel Ac besitzen holzige und süß-krautige Geruchsnoten, während die in Analogie zu 1b erhaltenen primären Alkohole der allgemeinen Formel Ab mild-blumige, z.T. frische Geruchsaspekte aufweisen. Die in Analogie zu 1d erhaltenen Nitrile der allgemeinen Formel Ad besitzen süß-blumige und krautige und die Formiate Ae frisch-holzige Noten.

- 1 Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen kann ganz allgemein wie folgt zusammengefasst werden:
- 5 Man setzt Benzylchlorid mit einem α -verzweigten aliphatischen Aldehyd mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen in einer an sich bekannten "phase-transfer"-Reaktion unter Verwendung von Alkalihydroxiden und quaternären Ammoniumsalzen, vorzugsweise Tricapryl-Ammoniumchlorid zum Aldehyd
- 10 Aa um;
- Der hierbei erhaltene Aldehyd Aa wird gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch katalytische Reduktion unter Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren, vorzugs-
- 15 weise Raney-Nickel oder Kupferchromat zum Alkohol Ab reduziert;
- Der hierbei erhaltene Alkohol Ab wird gegebenenfalls in an sich bekannter Weise zu Ac verestert, wobei man
- 20 Acetanhydrid in Gegenwart säurebindender Mittel wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -acetat einwirken lässt, oder
- Der in Stufe 1 erhaltene Aldehyd Aa wird gegebenenfalls
- 25 in an sich bekannter Weise mit Hydroxylamin zu dem entsprechenden Oxim umgesetzt und dieses vorzugsweise durch Einwirkung von Acetanhydrid in der Siedehitze zum Nitril Ad dehydratisiert;
- 30 Der in Stufe 2 erhaltene Alkohol Ab wird gegebenenfalls in an sich bekannter Weise zu Ae umgesetzt.

0076493

Mit zunehmendem Molekulargewicht werden die Geruchsaspekte der Verbindungen Aa-d schwerer und weniger hell, z.T. auch in der Intensität etwas schwächer als die der Dimethyl-substituierten Verbindungen la-d. Allerdings treten die fixierenden und abrundenden Geruchseffekte in Parfumkompositionen bei höherem Molekulargewicht stärker hervor. Aufgrund ihrer Geruchscharakteristiken, ihrer fixierenden Eigenschaften und ihrer Stabilität in kosmetischen und technischen Medien können die Verbindungen der allgemeinen Formeln Aa-Ae vorteilhaft zum Parfümieren kosmetischer und technischer Produkte verwendet werden.



Der der allgemeinen Formel Aa entsprechende Aldehyd 11a mit 15 Kohlenstoffatomen wurde aus Benzylchlorid (7) und α -Ethylhexanal (10) nach der für la gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Geruchsnoten können mit hell, krautig, fruchtig (Agrumenaspekte) beschrieben werden. Durch Reduktion wurde analog zu 1b der Alkohol 11b mit mild-blumiger Note erhalten.

Die anschließenden Beispiele erläutern die Darstellung der Verbindungen la-d und deren Anwendung in Parfümölen.

0076493

Beispiel 1

Darstellung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanal-1 (1a):

Unter Rühren wurde eine Lösung von 224 g (4 mol) KOH und 10 g Tricapryl-methyl-ammonium-chlorid (Aliquat 336) in 125 g Wasser mit 200 ml Toluol versetzt und zum Sieden erhitzt. Bei fortwährendem Sieden wurde eine Lösung von 402 g (3.2 mol) Benzylchlorid (7) und 256 g (3.6 mol) Isobutyraldehyd innerhalb von 1 Stde. zugetropft. Nach 7 Stdn. Rühren bei Siedetemperatur und Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 300 g Wasser ausgedünnt. Die wässrige Phase wurde mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutralgewaschen und eingeeengt. Das Rohprodukt (510 g gelbes Öl) ergab bei Destillation über eine 60 cm Glasfüllkörperkolonne 354 g (69 %) 1a als farbloses Öl. Kp. (2 mm) = 73°C. - NMR (CCl₄): δ = 0.92, s, 6H (2,2-CH₃), 2.68, s (CH₂-3), 7.0-7.4, m (Phenyl-H), 9.65 ppm, s (CH-1). - IR: 1730, 2740 cm⁻¹ (Aldehyd). - MS: m/e (%) = 162 (20, M⁺), 147 (4), 133 (7), 115 (5), 105 (4), 91 (100). C₁₁H₁₄O (162, 2).

Beispiel 2

Darstellung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanol (1b):

In einem Autoklaven wurden 354 g 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanal (1a) mit 2 g Kupferchromit (G-79) bei 150°C und 120 bar bis zur Aufnahme von 1 Äquivalent Wasserstoff hydriert. Nach Entspannen des Autoklaven wurde der Katalysator abgetrennt. Destillation über eine 60 cm Füllkörperkolonne ergab 320 g (90 %) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanol (1b) als farbloses, erstarrendes Öl. Kp. (2 mm) = 90°C, Schmp. 34-36°C. - NMR (CCl₄): δ = 0.88, s, 6H (2,2-CH₃), 2.55, s (CH₂-3), 3.37, s (CH₂-1), 7.1-7.3, br.s (Phenyl-H). - IR: 3400 cm⁻¹ (O-H). - MS: m/e (%) = 164 (16, M⁺), 133 (5), 131 (4), 117 (6), 115 (8), 105 (4), 92 (100), 91 (83). C₁₁H₁₆O (164.2).

Beispiel 3Darstellung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propyl-1-acetat (1c):

Eine Lösung von 100 g 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propan-1-ol (1b) und 20 g Natriumacetat in 100 g Essigsäureanhydrid wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (105 g hellgelbes Öl) über eine 30 cm Glasfüllkörperkolonne destilliert. Man erhielt 90 g 1c als farblo-
ses Öl. K_p (2 mm) = 90°C . - NMR (CCl_4): $\delta = 0.87$, s, 6H (2,2- CH_3), 1.98, s (-O-CO- CH_3), 2.53, s (CH_2 -3), 3.73, s (CH_2 -1), 6.9-7.2 ppm, m (Phenyl-H). - IR: 1735 cm^{-1} (Acetat). -
MS: m/e (%): 206 (M^+), 146 (27), 131 (22), 115 (16), 91 (35), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3).

Beispiel 4Darstellung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propionitril (1d):

Bei $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ wurden in einer Lösung von 22.7 g (0.25 mol) Hydroxylaminhydrogensulfat in 40 ml Methanol und 20 ml Wasser unter Rühren 36 g wässrige Natronlauge (33 %) zugegeben. Anschließend ließ man 40.5 g (0.25 mol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanal (1a) zulaufen und rührte die Reaktionsmischung 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wurde mit 150 ml Wasser ausgedünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Einengen verblieben ca. 45 g Oxim 9, die innerhalb von 20 min zu 80 g siedenden Acetanhydrids hinzugegeben wurden. Nach 5 Stdn. Rühren bei Siedetemp. wurde mit 200 ml Wasser ausgedünnt, mit Benzin extrahiert und eingeengt. Destillation des Rohprodukts (6.40 g) über eine kurze Kolonne und anschließende Kristallisation aus Ethanol ergab 20 g 1d vom Schmp. $55\text{--}56^{\circ}\text{C}$. - NMR (CCl_4): $\delta = 1.27$, s, 6H (2,2- CH_3), 2.71, s (CH_2 -3), 7.1-7.3 ppm (Phenyl-H). - IR: 2230 cm^{-1} (Nitril). - MS: m/e (%) = 159 (11, M^+), 146 (3),

0076493

132 (3), 117 (6), 115 (3), 91 (100), 65 (9).

$C_{11}H_{13}N$ (159.2).

Beispiel 5

Parfümöl mit Maiglöckchen-Duft

| | <u>a</u> | <u>b</u> |
|---|-----------|-----------|
| 1-Formyl-4-(4-methyl-4-hydroxy-amyl)- cyclohexen-3 [Lyr [®] al] | 190 | 190 |
| α -Hexylzimtaldehyd | 170 | 170 |
| Citronellol | 145 | 145 |
| Phenylethyl-dimethyl-carbinol (<u>3</u>) | 130 | - |
| 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanol (<u>1b</u>) | - | 130 |
| 2-Phenyl-ethanol | 120 | 120 |
| Lilial | 40 | 40 |
| Indol, 10 % in DPG | 35 | 35 |
| Cyclopentadecanolid, 1 % in DPG | 25 | 25 |
| 1-(3-Hydroxy-hexyl)-2,2,6-trimethyl- cyclohexan | 15 | 15 |
| cis-3-Hexenol-1, 10 % in DPG | 10 | 10 |
| cis-3-Hexenyl-1-acetat, 10 % in DPG | 10 | 10 |
| Jasmin-Absolue, 10 % in DPG | <u>10</u> | <u>10</u> |
| | 900 | 900 |
| | ===== | ===== |

Das Parfümöl der Mischung a besitzt einen ausgewogenen Maiglöckchen-Duft. Die Mischung b, in der anstelle des Carbinols 3 der erfindungsgemäße Alkohol 1b eingesetzt wurde, besitzt ebenfalls einen harmonischen Maiglöckchen-Duftkomplex, der sich jedoch gegenüber der Mischung a durch mehr Fülle und natürliche Ausstrahlung auszeichnet.

0076493

Beispiel 6

Parfümöl mit Fougère-Note

| | <u>a</u> | <u>b</u> |
|--|------------|------------|
| Geraniol | 100 | 100 |
| Citronellol | 100 | 100 |
| Benzylacetat | 90 | 90 |
| Phenylethylalkohol | 80 | 80 |
| Patchouli-Öl, Singapore | 80 | 80 |
| α -Amyl-zimtaldehyd | 75 | 75 |
| α -Methyl-jonon | 45 | 45 |
| Amyl-salicylat | 45 | 45 |
| Lavandinöl, Abrialis | 45 | 45 |
| Bergamotte-Öl, Reggio | 45 | 45 |
| Terpineol | 40 | 40 |
| Coumarin | 30 | 30 |
| 1-(4-Hydroxy-3-methyl-butyl)-2,2,3-trimethyl-cyclopenten-2 (Brahmanol [®]) | 30 | 30 |
| 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- γ -2-benzopyran (Galaxolide [®]) | 25 | 25 |
| Benzoe-Resinoid, Siam | 10 | 10 |
| Styrax-Extrakt | 10 | 10 |
| Eichenmoos-Extrakt | 10 | 10 |
| Dipropylenglykol | 130 | - |
| 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propyl-1-acetat (<u>lc</u>) | - | 130 |
| | <u>990</u> | <u>990</u> |
| | ===== | ===== |

Das Parfümöl der Mischung a hat einen Duftkomplex vom Fougère-Typ mit holzigen, herb-süßen Aspekten. Das Parfümöl b, das zusätzlich die neue Verbindung lc enthält, besitzt einen Duftkomplex ähnlichen Typs, in dem jedoch eine süß-pudrige Note betont wird und der zugleich deutlich abgerundet und harmonischer wirkt.

0076493

Beispiel 7

Parfümöl "Flieder"

| | <u>a</u> | <u>b</u> | <u>c</u> |
|---|----------|----------|----------|
| Terpineol | 350 | 350 | 350 |
| 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanol (<u>1b</u>) | - | 150 | - |
| Dipropylenglykol | 150 | - | 100 |
| Phenylethylalkohol | 100 | 100 | 100 |
| 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propio- nitril (<u>1d</u>) | - | - | 50 |
| Benzylacetat | 50 | 50 | 50 |
| Lilial | 50 | 50 | 50 |
| Geraniol | 45 | 45 | 45 |
| Methyl-dihydrojasmonat | 40 | 40 | 40 |
| Linalool | 40 | 40 | 40 |
| Zimtalkohol | 20 | 20 | 20 |
| p-Tolylacetaldehyd, 50 % in DPG | 35 | 35 | 35 |
| Farnesol | 20 | 20 | 20 |
| Benzylisoeugenol | 20 | 20 | 20 |
| Citronellol | 10 | 10 | 10 |
| Linalooloxid | 10 | 10 | 10 |
| Indol, 10 % in DPG | 5 | 5 | 5 |
| cis-3-Hexenol, 10 % in DPG | 5 | 5 | 5 |
| Isojasmon | 3 | 3 | 3 |
| Isoeugenol | 2 | 2 | 2 |
| cis-3-Hexenylacetat, 10 % in DPG | 2 | 2 | 2 |
| Eugenolmethylether | 2 | 2 | 2 |
| p-Kresol, 10 % in DPG | <u>1</u> | <u>1</u> | <u>1</u> |
| | 960 | 960 | 960 |
| | ==== | === | === |

Das Parfümöl a besitzt einen ausgewogenen Flieder-Duft. Das durch Austausch des geruchlosen Dipropylenglykol und Einsetzen von 15 % des Carbinols 1b erhaltene Parfümöl hat einen noch stärker ausstrahlenden und natürlich wirkenden Fliederduft. Die Einarbeitung von 5 % des Nitrils 1d führt unter Betonung der krautig-grünen Aspekte zu einem originellen blumig-frischen Duftkomplex.

0076493

Beispiel 8

Parfümöl mit pudrig-süßem Charakter

| | <u>a</u> | <u>b</u> | <u>c</u> |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Bergamottöl | 350 | 350 | 350 |
| Amylsalicylat | 130 | 130 | 130 |
| Benzylacetat | 100 | 100 | 100 |
| Anisaldehyd | 50 | 50 | 50 |
| Heliotropin | 50 | 50 | 50 |
| Benzoe-Extrakt Siam | 30 | 30 | 30 |
| Geraniumöl Bourbon | 30 | 30 | 30 |
| Moschus, Ambrette | 30 | 30 | 30 |
| Phenylethylalkohol | 30 | 30 | 30 |
| Coumarin | 20 | 20 | 20 |
| Nerol | 10 | 10 | 10 |
| Citronellol | 10 | 10 | 10 |
| Vanillin | 5 | 5 | 5 |
| Methylchavicol | 5 | 5 | 5 |
| Eichenmoos-Extrakt, 50 % in DPG | 4 | 4 | 4 |
| Citral | 2 | 2 | 2 |
| Isojasmon | 2 | 2 | 2 |
| Thymol, 10% in DPG | 1 | 1 | 1 |
| 3-Methyl-5-propyl-cyclohexenon | 1 | 1 | 1 |
| Dipropylenglykol | 40 | - | - |
| 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propionitril(<u>1d</u>) | - | 40 | - |
| 2,2-Dimethyl-3-phenyl-propanal (<u>1a</u>) | - | - | 40 |
| | <hr/> 900 | <hr/> 900 | <hr/> 900 |
| | ===== | ===== | ===== |

Das Parfümöl der Zusammensetzung a besitzt eine klassische süß-pudrige Note mit holzigen und würzigen Aspekten. Die durch Zugabe des erfindungsgemäßen Nitrils 1d erhaltene Mischung b wirkt harmonischer und weicher unter gleichzeitiger Betonung süß-würziger Nebennoten. Durch Zugabe von 5 % des erfindungsgemäßen Aldehyds 1a (Mischung c) wurde ein neuer Duftakkord erhalten, der sich durch frische Ausstrahlung bei holzig-süßem Grundgeruch und grün-krautigen Nebennoten auszeichnet.

0076493

Beispiel 9

Darstellung von 2-Ethyl-2-benzyl-hexanal-1 (11a):

In Analogie zu der in Beispiel 1 gegebenen Vorschrift wurde aus Benzylchlorid (7) und α -Ethylhexanal (10) der Aldehyd 11a in einer Ausbeute von 62 % als farbloses Öl gewonnen. Kp (2mm) = 110°C. - NMR (CCl₄): δ = 0.84, t, 6H (-CH₂-CH₃), 2.75, s (ϕ -CH₂-), 7.0-7.2, m (aromat. H), 9.7 ppm (-CHO). - IR: 2750, 1725 cm⁻¹ (Aldehyd). - MS: m/e (%) = 218 (2, M⁺), 189 (6), 162 (7), 161 (7), 133 (4), 119 (5), 105 (7), 92 (18), 91 (100).

C₁₅H₂₂O (218.3).

Beispiel 10

Darstellung von 2-Ethyl-2-benzyl-hexanol-1 (11b):

In Analogie zu der in Beispiel 2 gegebenen Vorschrift wurde aus 11a der Alkohol 11b in einer Ausbeute von 90 % als farbloses Öl mit Kp (2 mm) = 125°C erhalten. NMR (CCl₄): δ = 0.88, br. t, CH (-CH₂-CH₃), 2.58, s (ϕ - CH₂-), 3.25, s (-CH₂-OH), 7.13 ppm, s (aromat. H). - IR: 3400 cm⁻¹ (OH). - MS: m/e (%) = 220 (4, M⁺), 128 (12), 92 (100), 91 (62), 69 (47).

C₁₅H₂₄O (220.3).

Beispiel 11

Parfümöl mit frischer Agrumen-Note

| | |
|--------------------|-----|
| Citronenöl | 250 |
| Orangenöl, Florida | 250 |
| Bergamottöl | 230 |
| Lavendelöl | 50 |

0076493

| | |
|-----------------------------|----------|
| Neroliöl | 50 |
| Rosmarinöl, tunesisch | 30 |
| 2-Ethyl-1-ethyldioxy-hexan | 20 |
| Geraniol | 10 |
| α -Hexyl-zimtaldehyd | 5 |
| Moschus, Keton | <u>5</u> |
| | 900 |
| | ===== |

Dieses Parfümöl besitzt einen harmonischen Geruchskomplex vom Agrumen-Typ mit frischen grün-krautigen Noten. Nach Zugabe von 100 Teilen 2-Benzyl-2-ethyl-hexanal (11a) wirkt das Parfümöl feiner und natürlicher, gleichzeitig erfährt der Duftkomplex eine deutliche Fixierung.

1 DRAGOCO
Gerberding & Co. GmbH
Dragocostrasse 1
3450 Holzminden

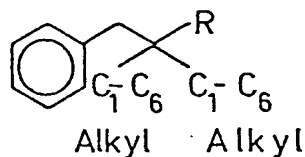
5

10 Verwendung von 1,1-Di(C₁-C₆-alkyl)-2-phenyl-ethan-
Derivaten als Riechstoffe

15 PATENTANSPRUCH

Verwendung von 1,1-Di(C₁-C₆-alkyl)-2-phenyl-ethan-
Derivaten der Formel A, wobei R eine Formyl-, Hy-

20



25

A

- a: R = CHO
- b: R = CH₂ OH
- c: R = CH₂ Ac
- d: R = CN
- e: R = CH₂ OCHO

30 droxymethyl-, Formoxymethyl-, Acetoxymethyl oder Nitrilgrup-
pe bedeutet und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den
beiden Alkylsubstituenten zusammen maximal 8 beträgt, als
Riechstoffe oder Bestandteil von Parfüm-Kompositionen für
kosmetische oder technische Parfümierungen.

35